



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 32 995 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 32 995.0
㉑ Anmeldetag: 31. 7. 97
㉒ Offenlegungstag: 4. 2. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
G 03 G 9/097
G 03 G 9/10
D 01 F 1/09
C 09 D 5/46
C 09 D 5/03
// D04H 1/42, D01D
5/08, 5/34, D02G 3/00,
B01D 46/00, C09D
163/00, 167/00, 175/04,
133/00

DE 197 32 995 A 1

㉔ **Anmelder:**
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

㉕ **Erfinder:**
Michel, Eduard, Dr., 60529 Frankfurt, DE; Baur,
Rüdiger, Dr., 65817 Eppstein, DE; Macholdt,
Hans-Tobias, Dr., 64297 Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Verwendung von Inter-Polyelektrolyt-Komplexen als Ladungssteuermittel
- ㉗ Inter-Polyelektrolyt-Komplexe (IPEC) werden als Ladungssteuermittel und Aufladungsverbesserer in elektrographischen Tonern und Entwicklern, in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulvern und Pulverlacken und in Elektretmaterialien eingesetzt.

DE 197 32 995 A 1

DE 197 32 995 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren, in Pulvern und Pulverlacken zur Oberflächenbeschichtung in Elektromaterialien, insbesondere in Elektretfasern, sowie in Trennvorgängen.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toner entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmitteln in Wirkung fixiert wird. Typische Toner sind Ein- oder Zweikomponentenpulvertoner (auch Ein- oder Zweikomponentenentwickler genannt), darüberhinaus sind noch Spezialtoner, wie z. B. Magnettoner, Flüssigtoner oder Polymerisationstoner im Einsatz. Unter Polymerisationstonern sind solche Toner zu verstehen, die z. B. durch Suspensionspolymerisation (Kondensation) z. B. in S. Hong, M. Park, "Synthesis of Toner particles", Japan Hardcopy '97, Proceeding, pp. 245, oder Emulsionspolymerisation entstehen und zu verbesserten Teilcheneigenschaften des Toners führen.

Weiterhin sind auch solche Toner gemeint, die grundsätzlich in nicht-wässrigen Dispersionen erzeugt werden. (L. B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14; Springer-Verlag, 1988).

Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung q/m (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierungszeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. Darüberhinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein weiteres wichtiges Eignungskriterium.

Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig Ladungssteuermittel zugesetzt. Da Tonerbindemittel in der Regel eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierungszeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen.

Ladungssteuermittel, die nicht verhindern können, daß der Toner oder Entwickler bei längerer Gebrauchsdauer eine hohe Ladungsdrift zeigt (Alterung), die sogar bewirken kann, daß der Toner oder Entwickler eine Ladungsumkehr erfährt, sind daher für die Praxis ungeeignet.

Während für Schwarztoner schwarze, blaue oder dunkle Ladungssteuermittel eingesetzt werden können, sind für Farbtoner wegen der Coloristik Ladungssteuermittel ohne Eigenfarbe erforderlich.

Bei Vollfarbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein, da sie nacheinander im gleichen Gerät übertragen werden.

Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können (H.-T. Macholdt, A. Sieber, Dyes & Pigments 9(1988), 119-127). Wegen der unterschiedlichen triboelektrischen Effekte von Farbmitteln und des daraus resultierenden teilweise sehr ausgeprägten Einflusses auf die Toneraufladbarkeit ist es nicht möglich, die Farbmittel in eine einmal erstellte Tonerbasisrezeptur einfach hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welche Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten werden.

Da dieses Vorgehen sehr aufwendig ist, sind hochwirksame farblose Ladungssteuermittel erforderlich, die imstande sind, das unterschiedliche triboelektrische Verhalten verschiedener Farbmittel zu kompensieren und dem Toner die gewünschte Aufladung zu verleihen. Auf diese Art und Weise können triboelektrisch sehr unterschiedliche Farbmittel anhand einer einmal erstellten Tonerbasisrezeptur mit ein und demselben Ladungssteuermittel in den verschiedenen erforderlichen Tonern (Gelb, Cyan, Magenta und gegebenenfalls Schwarz) eingesetzt werden.

Darüberhinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Ladungssteuermittel eine ausreichende Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist. Dies ist bedeutsam, da immer wieder auftretende Matrixeffekte zum frühzeitigen Zersetzen des Ladungssteuermittels im Tonerharz führen, wodurch eine dunkelgelbe oder dunkelbraune Färbung des Tonerharzes erfolgt und der Ladungssteuereffekt ganz oder teilweise verloren geht. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, sowie Cycloolefincopolymere, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, z. B. Farbmittel, wie Farbstoffe und Pigmente, Wachse oder Fließhilfsmittel enthalten können oder im nachhinein zugesetzt bekommen können, wie hochdisperse Kieselsäuren.

Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von großem Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel möglichst keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von $> 150^\circ\text{C}$, besser $> 200^\circ\text{C}$ aufweist. Eine Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- oder Erweichungspunkte können dazu führen, daß beim Eindispersieren keine homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.

Außer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern können Ladungssteuermittel auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Die Pulverlacktechnologie kommt beispielsweise beim Lackieren von Gegenständen, wie Gartenmöbeln, Campingartikeln, Haushaltsgeräten, Fahrzeugteilen, Kühlschränken und Regalen, sowie beim Lackieren von kompliziert geformten Werkstücken

DE 197 32 995 A 1

zur Anwendung. Der Pulverlack oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen, beim triboelektrischen oder elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht.

Der Pulverlack oder das Pulver erhalten im Sprüngerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, entgegengesetzt ist.

Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich. Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Typische Härterkomponenten für Epoxidharze sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge. Für hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Säureanhydride, verkappte Isocyanate, Bisacetylurethane, Phenolharze und Melaminharze. Für carboxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Triglycidylisocyanurate oder Epoxidharze. In Acrylharzen kommen als typische Härterkomponenten beispielsweise Oxazoline, Isocyanate, Triglycidylisocyanurate oder Dicarbonsäuren zur Anwendung.

Der Nachteil einer ungenügenden Aufladung ist vor allem bei triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken, die auf Basis von Polyesterharzen, insbesondere carboxylgruppenhaltigen Polyestern, oder auf der Basis von sogenannten Mischpulvern, auch Hybridpulver genannt, hergestellt worden sind, zu beobachten. Unter Mischpulvern versteht man Pulverlacke, deren Harzbasis aus einer Kombination von Epoxidharz und carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz besteht. Die Mischpulver bilden die Basis für die in der Praxis am häufigsten vertretenen Pulverlacke. Ungenügende Aufladung der oben genannten Pulver und Pulverlacke führt dazu, daß Abscheidequote und Umgriff am zu beschichtenden Werkstück ungenügend sind. Der Ausdruck "Umgriff" ist ein Maß dafür, inwieweit sich ein Pulver oder Pulverlack am zu beschichtenden Werkstück auch an Rückseiten, Hohlräumen, Spalten und vor allem an Innenkanten und -ecken abscheidet.

Darüberhinaus ist gefunden worden, daß Ladungssteuermittel das Aufladungs- sowie das Ladungsstabilitätsverhalten von Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, erheblich verbessern können (DE-A-43 21 289). Elektretfasern sind bisher hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Problem der Feinststaubfiltration beschrieben worden. (Z. B. von Biermann, "Evaluation of permanently charged electrofibrous filters", 17. DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, USA, (1982) sowie in Chemiefasern/Textilindustrie 40192, (199019)). Die beschriebenen Filtermaterialien unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Materialien, aus denen die Fasern bestehen als auch bezüglich der Art und Weise, wie die elektrostatische Ladung auf die Fasern aufgebracht wird. Typische Elektretmaterialien basieren auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere Polyphenylsulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus. Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, können beispielsweise zur (Feinst-)Staubfiltration eingesetzt werden. Die Elektretmaterialien können ihre Ladung auf unterschiedliche Weise erhalten, nämlich durch Corona- oder Triboladung.

Weiterhin ist bekannt, daß Ladungssteuermittel in elektrostatischen Trennvorgängen, insbesondere in Trennvorgängen von Polymeren verwendet werden können. So beschreiben Y. Higashiyama et al. (J. Electrostatics 30, pp 203-212 (1993)) am Beispiel des äußerlich aufgetragenen Ladungssteuermittels Trimethyl-phenyl-ammonium-tetraphenylborat, wie Polymere für Recyclingzwecke voneinander getrennt werden können. Ohne Ladungssteuermittel laden sich "Low Density Polyethylen (LDPE)" und "High Density Polyethylen" (HDPE) reibungselektrisch weitestgehend ähnlich auf. Nach Ladungssteuermittelzugabe laden sich LDPE stark positiv und HDPE stark negativ auf und lassen sich so gut trennen. Neben der äußerlichen Aufbringung der Ladungssteuermittel kann auch grundsätzlich an eine Einarbeitung derselben in das Polymer gedacht werden, um beispielsweise ein Polymer innerhalb der triboelektrischen Spannungsreihe zu verschieben und eine entsprechende Trennwirkung zu erhalten. Ebenso lassen sich auf diese Weise andere Polymere wie z. B. Polypropylen (PP) und/oder Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyvinylchlorid (PVC) voneinander trennen.

Ebenso lassen sich auch z. B. Salzminerale besonders gut selektiv trennen, wenn ihnen zuvor ein Oberflächenzusatz zugegeben wurde (Oberflächenkonditionierung), der die substratspezifische elektrostatische Aufladung verbessert (A. Singewald, L. Ernst, Zeitschrift für Physikal. Chem. Neue Folge, Bd. 124, S. 223-248 (1981)).

Weiterhin werden Ladungssteuermittel als "Electroconductivity Providing Agents" (ECPA) (JP 05 163 449-A) in Tinten für Tintenstrahldrucker eingesetzt.

Ladungssteuermittel sind in der Literatur zahlreich bekannt. Allerdings weisen die bisher bekannten Ladungssteuermittel eine Reihe von Nachteilen auf, die den Einsatz in der Praxis stark einschränken oder gar unmöglich machen, wie z. B. Eigenfarbe, Photo- oder Thermolabilität, geringe Stabilität im Tonerbindemittel, ungenügende Wirksamkeit hinsichtlich des gewünschten Vorzeichens der Ladung (positive oder negative Aufladung), Ladungshöhe oder Ladungskonzanz, Dispergierbarkeit.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte, besonders wirksame farblose Ladungssteuermittel zu finden. Neben dem schnellen Erreichen und der Konstanz der Aufladung sollen die Verbindungen eine hohe Thermostabilität aufweisen. Weiterhin sollten sie in verschiedenen praxisnahen Tonerbindemitteln wie Polyestern, Polystyrolacrylaten oder Polystyrolbutadienen/Epoxidharzen sowie Cycloolefincopolymeren gut und unzersetzt dispergierbar sein. Darüberhinaus sollten sie öko/toxikologisch unbedenklich, d. h. ungiftig sowie schwermetallfrei sein. Weiterhin sollte ihre Wirkung weitgehend unabhängig von der Harz/Carrier-Kombination sein, um eine breite Anwendung zu erschließen. Ebenso sollten sie in gängigen Pulverlack-Bindemitteln und Elektretmaterialien wie z. B. Polyester (PES), Epoxid, PES-Epoxyhybrid, Polyurethan, Acrylsystemen sowie Polypropylenen gut und unzersetzt dispergierbar sein und zu keiner Verfärbung der Harze führen.

DE 197 32 995 A 1

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß Inter-Polyelektrolyt-Komplexe (abgekürzt: IPEC), häufig auch nur Polyelektrolyt-Komplexe genannt, gute Ladungssteuereigenschaften und hohe Thermostabilität besitzen. Darüberhinaus sind diese Verbindungen vorzugsweise ohne Eigenfarbe und lassen sich gut in üblichen Toner-, Pulverlack- und Elektretbindemitteln dispergieren.

5 Unter IPEC werden durch im wesentlichen von ionischen Wechselwirkungen zusammengehaltene (salzartige) Verbindungen aus einem an ionischen Makromolekül (Polyanion) und einem kationischen Makromolekül (Polykation) verstanden. Man kann zwischen stöchiometrischen und nicht-stöchiometrischen Polyelektrolyt-Komplexen unterscheiden. Die
10 erstgenannten bestehen aus einem von 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9, beispielsweise bei etwa 1 : 1, liegenden Molverhältnis von kationischen zu anionischen Gruppen im Sinne einer Polymersalz-Bildung, während in den nicht-stöchiometrischen Polyelektrolyt-Komplexen nur ein Teil der ionischen Gruppen der einen Polyelektrolyt-Komponente durch entgegengesetzt
15 geladene Gruppen der zweiten Komponente abgesättigt wird, der Rest wird durch niedermolekulare Ionen, beispielsweise Metallkationen oder anorganische Anionen, neutralisiert. Die nicht-stöchiometrischen IPEC entstehen bei Unterschluß der zur vorgelegten Lösung der einen Polymerkomponente (Host-Polyelektrolyt) zugesetzten zweiten Komponente (Guest-Polyelektrolyt), d. h. unter Bedingungen, bei denen ein Teil der ionischen Gruppen am Host-Makromolekül
20 noch durch niedermolekulare Gegenionen neutralisiert ist. Wasserlöslich sind solche IPEC vor allem dann, wenn die zugesetzte zweite Komponente gegenüber der vorgelegten ersten einen wesentlich niedrigeren Polymerisationsgrad aufweist und somit ein solches Makromolekül der Zweitkomponente nur einen Teil der Polymerkette der anderen Komponente ladungsmäßig absättigen kann.

IPEC sind an sich bekannt und beispielsweise beschrieben in:

20 V. A. Kabanov, "Basic Properties of Soluble Interpolyelectrolyte Complexes Applied to Bioengineering and Cell Transformations", in: "Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology" ed. by P. Dubin, J. Bock, R. M. Davies, D. N. Schulz and C. Thies, Springer Verlag, Berlin 1994; S. 152ff.;

B. Philipp et al., "Polyelektrolyt-Komplexe - Bildungsweise, Struktur und Anwendungsmöglichkeiten", Zeitschrift für Chemie, (22)1982, Heft 1, S. 1-13; M. J. Lysaght, "Polyelectrolyte", Technomic 1976, S. 34., und "Ionic Polymers", Wiley 1975, S. 281.

IPEC finden Anwendung z. B. als Proteincarrier, synthetische Viren, zur Reinigung oder zur Abtrennung von Proteinen, als Membranmaterialien, zur Beeinflussung von Enzymaktivitäten mittels Komplexbildung sowie zur Wirkstoffinkapselung über komplexe Koazervation.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Inter-Polyelektrolyt-Komplexen als Ladungssteuermittel und Aufladungsverbesserer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulvern und Pulverlacken und in Elektretmaterialien.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können sowohl stöchiometrische als auch nicht-stöchiometrische Polyelektrolyt-Komplexe eingesetzt werden. Bei den nichtstöchiometrischen Komplexen ist es vorteilhaft, wenn der Überschuß des längerkeittigen Host-Polyelektrolyten mindestens 20% beträgt, bezogen auf die Gesamtzahl der Ladungen des IPEC.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten IPEC kann entsprechend den Angaben in der vorstehend genannten Literatur vorgenommen werden. IPEC können beispielsweise durch Zusammengeben verdünnter, z. B. 0,01 bis 1 molarer, wäßriger Lösungen einer Polybase und einer Polysäure, oder durch Zusammengeben verdünnter wäßriger Lösungen der Salze einer Polysäure und Polybase mit ihren niedermolekularen Gegenionen bzw. der freien Polybase, oder durch
40 Anlagerung eines ionischen Monomers als niedermolekulares Gegenion an ein entgegengesetzt geladenes Makroion und anschließende radikalische Polymerisation des Monomers (Matrizenpolymerisation) hergestellt werden. Es ist vorteilhaft, wenn die polyanionische und polykationische Komponente in wäßrigem Medium gelöst oder suspendiert werden kann. Die Isolierung des IPEC erfolgt beispielsweise durch Ausfällen aus wäßrigem Medium, Sprühtrocknung oder Eindampfen, bevorzugt durch Ausfällen.

45 Im Falle von aminogruppenhaltigen Polymeren kann es erforderlich sein, zur Erzeugung des Polykations das Medium anzusäuern, beispielsweise im Falle von Chitosan.

Im Falle von carboxyl- oder sulfogruppenhaltigen Polymeren kann es erforderlich sein, zur Erzeugung des Polyanions das Medium alkalisch zu stellen. Die erfindungsgemäß eingesetzten IPEC können im wesentlichen aus synthetischen und/oder natürlichen Polyanionen und aus synthetischen und/oder natürlichen Polykationen bestehen. Die Polyanionen oder Polykationen können auch Derivate von Naturstoffen sein.

50 Beispiele für Polyanionen-bildende Verbindungen sind Poly(styrolsulfonsäure), Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(maleinsäure), Poly(itaconsäure), Poly(vinylsulfat), Poly(vinylsulfonsäure), Poly(vinylphosphat), Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure), Poly(ethylen-co-acrylsäure), Poly(phosphorsäure), Poly(kieselsäure), Hectorit, Bentonit, Alginsäure, Pektinsäure, kappa-, lambda-, iota-Carrageenane, Xanthan, Gummi arabicum, Dextran, Sulfat, Carboxymethyl-dextran, Carboxymethyl-cellulose, Cellulosesulfat, Cellulosexanthogenat, Stärkesulfat und -phosphat, Lignosulfonate, Gummi Karaya, Polygalakturonsäure, Polyglucuronsäure, Polyglucuron-
55 säure, Polymannuronsäure und Mischpolymere hiervon; Chondroitin-Sulfat, Heparin, Heparansulfat, Hyaluronsäure, Dermatan-Sulfat, Keratansulfat; Poly-(L)-Glutaminsäure, Poly-(L)-Asparaginsäure, saure Gelatine (A-Gelatine); Stärke-, Amylose-, Amylopektin-, Cellulose-, Guar-, Gummi arabicum-, Gummi Karaya-, Gummi Guar-, Pullulan-, Xanthan-, Dextran-, Curdlan-, Gellan-, Agarose-, Chitin-, Chitosan-Derivate mit folgenden funktionellen Gruppen in verschiedenen Substitutionsgraden:

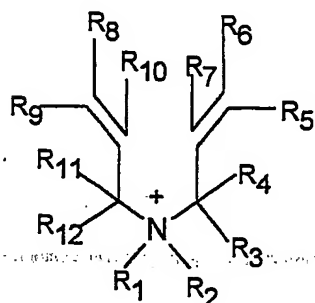
60 Carboxymethyl- und Carboxyethyl-, Carboxypropyl-, 2-Carboxyvinyl-, 2-Hydroxy-3-carboxypropyl-, 1,3-Dicarboxyisopropyl-, Sulfomethyl-, 2-Sulfoethyl-, 3-Sulfoethyl-, 4-Sulfoethyl-, 5-Sulfoethyl-, 2-Hydroxy-3-sulfoethyl-, 2,2-Disulfoethyl-, 2-Carboxy-2-sulfo-ethyl-, Maleat-, Succinat-, Phthalat-, Glutarat-, aromatische und aliphatische Dicarboxylate-, Xanthogenat-, Sulfat-, Phosphat-, 2,3-Dicarboxy-, N,N-Di-(phosphatomethyl)-aminoethyl-, N-Alkyl-N-phosphatomethyl-aminoethyl-. Diese Derivate können daneben auch nichtionische funktionelle Gruppen in verschiedenen Substitutionsgraden enthalten, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 2-Hydroxybutyl-Gruppen sowie Ester mit aliphatischen Carbonsäuren (C₂ bis C₁₈).

Die Molmasse der Polyanionen-bildenden Verbindungen kann in weiten Grenzen schwanken, beispielsweise von M_w

DE 197 32 995 A 1

= 1000 g/mol bis $M_w = 100\,000\,000$ g/mol.

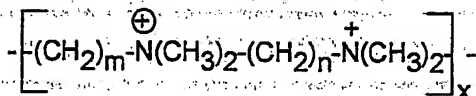
Beispiele für Polykationen-bildende Verbindungen sind Poly(alkylenimine), insbesondere Poly(ethylenimin), Poly(4-vinyl-pyridin), Poly(2-vinyl-pyridin), Poly(2-methyl-5-vinyl-pyridin), Poly(4-vinyl-N-C₁-C₁₈-alkyl-pyridiniumsalz), Poly(2-vinyl-N-C₁-C₁₈-alkyl-pyridiniumsalz), Polyallylamin, Polyvinylamin, aminoacetylierter Polyvinylalkohol; die in US-A-5,401,809 beschriebenen polymeren Ammoniumsalze, erhältlich durch Homopolymerisation von Monomeren der Formel (I)



worin die Reste R₁ bis R₁₂ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, Hydroxyl, einen primären, sekundären oder tertiären Aminorest, einen Cyano- oder Nitrorest oder einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₈-Alkyl- oder C₁-C₁₈-Alkoxy-Rest bedeuten; und A⁻ ein Anion bedeutet; die in US-A-5,500,323 beschriebenen Polysulfondialkylammoniumsalze, erhältlich durch Copolymerisation von Salzen vorstehend genannten Dialkylammonium-Komponenten der Formel (I) mit Schwefeldioxid;

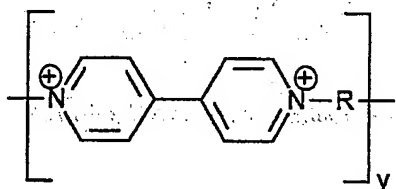
Poly-(L)-Lysin, Poly-(L)-Arginin, Poly(ornithin), basische Gelatine (B-Gelatine); Chitosan; Chitosan mit verschiedenen Acetylierungsgraden; Stärke-, Amylose-, Amylopektin-, Cellulose-, Guaran-, Gummi arabicum-, Gummi Karaya-, Gummi Guar-, Dextran-, Pullulan-, Xanthan-, Curdlan-, Agarose-, Chitin-, Chitosan-Derivate mit folgenden funktionellen Gruppen in verschiedenen Substitutionsgraden:

2-Aminoethyl-, 3-Aminopropyl-, 2-Dimethylaminoethyl-, 2-Diethylaminoethyl-, 2-Diisopropylaminoethyl-, 2-Dibutylaminoethyl-, 3-Diethylamino-2-hydroxypropyl-, N-Ethyl-N-methylaminoethyl-, N-Ethyl-N-methylaminopropyl-, 2-Di-ethylhexyl-aminoethyl-, 2-Hydroxy-2-diethylaminoethyl-, 2-Hydroxy-3-trimethylammonio-propyl-, 2-Hydroxy-3-triethyl-ammonio-propyl-, 3-Trimethylammonio-propyl-, 2-Hydroxy-3-pyridinium-propyl- sowie S,S-Dialkylthionium-alkyl; diese Derivate können daneben auch nichtionische funktionelle Gruppen in verschiedenen Substitutionsgraden enthalten, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 2-Hydroxymethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 2-Hydroxybutyl-Gruppe sowie Ester mit aliphatischen Carbonsäuren (C₂ bis C₁₈); weiterhin n,m-Ionene der Formel



mit n, m = 1 bis 20, x = 3 bis 1000;

Poly(anilin); Poly(pyrrol); Poly(viologene) der Formel



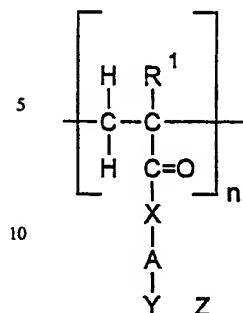
mit R = Alkyl, Aryl und y = 3 bis 1000

sowie Poly(amidoamine) auf Basis von Piperazin.

Die Molmasse der Polykationen-bildenden Verbindungen kann in weiten Grenzen schwanken, beispielsweise von $M_w = 500$ g/mol bis 108 g/mol.

Weitere Beispiele für Polyelektrolyte (an ionische oder kationische) sind Verbindungen der allgemeinen Formel

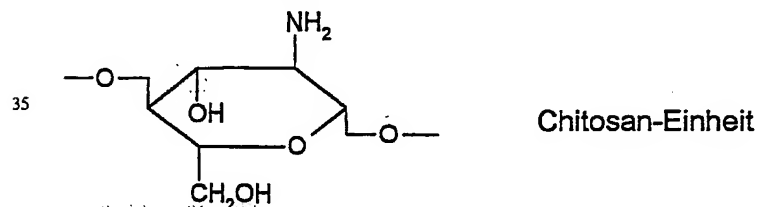
DE 197 32 995 A 1



- 15 mit
 $n = 5 \text{ bis } 5 \times 10^5$
 $\text{R}^1 = \text{H} \text{ oder } \text{CH}_3$;
 $\text{X} = \text{O} \text{ oder } \text{NH}$;
 $\text{A} = \text{verzweigte oder lineare Alkylene (C}_1 \text{ bis C}_{18}) \text{ oder Arylene, z. B. Phenylen oder Naphthylen}$;
 20 $\text{Y} = \text{NR}^2_2, \text{N}^{\oplus}\text{R}^2_3$ mit $\text{R}^2 = \text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$; SO_3^{\ominus} , COO^{\ominus} , Phosphat; $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3_2\text{-A-COO}^{\ominus}$, $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3_2\text{-A-SO}_3^{\ominus}$, $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3_2\text{-A-PO(OH)O}^{\ominus}$ mit $\text{R}^3 = \text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$;
 $\text{Z} = \text{Anion, z. B. Halogenid, Methylsulfat, Sulfat, Phosphat; oder Kation, z. B. Metall-Kation wie Na}^+ \text{ oder K}^+, \text{ oder quar-}$
 30 $\text{täre Ammoniumverbindung}$;

- 25 sowie Copolymere, bestehend aus Monomeren der vorstehend genannten Verbindungen und einem der nachfolgenden Monomere in unterschiedlicher Zusammensetzung: Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäureamid, Acrylnitril, Ethylen, Styrol, Butadien, Isopren, Vinylchlorid.

- Besonders bevorzugt ist Chitosan, welches üblicherweise durch Behandlung von Chitin mit konzentrierter Natronlauge unter Spaltung der N-Acetylbindung entsteht. Chitosan mit freien Aminogruppen ist in Wasser nicht löslich. Durch
 30 Salzbildung mit Säuren erhält man Chitosoniumsalze, die wasserlösliche kationische Polyelektrolyte darstellen.



- Die erfindungsgemäß verwendeten IPEC können genau auf das jeweilige Harz-Toner-System abgestimmt werden. Hinzu kommt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen farblos und rieselfähig sind und hohe und besonders konstante Ladungssteuereigenschaften, gute Thermostabilitäten und gute Dispergierbarkeiten besitzen. Ein weiterer technischer Vorteil dieser Verbindungen liegt darin, daß sie sich gegenüber den unterschiedlichen Bindemittelsystemen
 45 inert verhalten und somit vielfältig einsetzbar sind.

- Dispergierung bedeutet die Verteilung eines Stoffes in einem anderen, im Sinne der Erfindung die Verteilung eines Ladungssteuermittels im Tonerbindemittel, Pulverlackbindemittel oder Elektretmaterial.

- Es ist bekannt, daß kristalline Stoffe in ihrer größten Form als Agglomerate vorliegen. Um eine homogene Verteilung im Bindemittel zu erreichen, müssen diese durch den Dispergiervorgang in kleinere Aggregate oder idealerweise in Primärteilchen zerteilt werden. Die Ladungssteuermittel-Partikel, die nach der Dispergierung im Bindemittel vorliegen, sollten kleiner als 1 µm, vorzugsweise kleiner als 0,5 µm, sein, wobei eine enge Teilchengrößen-Verteilung von Vorteil
 50 ist.

- Für die Teilchengröße, definiert durch den d_{50} -Wert, finden sich stoffabhängig optimale Wirkbereiche. So sind beispielsweise grobe Teilchen (1 mm) zum Teil gar nicht oder nur mit einem erheblichen Zeit- und Energieaufwand dispergierbar, während sehr feine Teilchen im Submicron-Bereich ein erhöhtes sicherheitstechnisches Risiko, wie die Möglichkeit der Staubexplosion, bergen.

- Die Teilchengröße und Form wird entweder durch die Synthese und/oder Nachbehandlung eingestellt und modifiziert. Häufig wird die geforderte Eigenschaft erst durch gezielte Nachbehandlung wie Mahlung und/oder Trocknung möglich. Hierzu bieten sich verschiedene Mahltechniken an. Vorteilhaft sind beispielsweise Luftstrahlmühlen, Schneidmühlen, Hammermühlen, Perlmühlen sowie Prallmühlen.
 60

- Typischerweise handelt es sich bei den in der vorliegenden Erfindung erwähnten Bindemittelsystemen um hydrophobe Materialien. Hohe Wassergehalte des Ladungssteuermittels können entweder einer Benetzung entgegenstehen oder aber eine Dispergierung begünstigen (Flushen). Daher ist der praktikable Feuchtegehalt stoffspezifisch.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch folgende chemisch/physikalische Eigenschaften gekennzeichnet:
 65 Der Wassergehalt, nach der Karl-Fischer Methode bestimmt, liegt zwischen 0,1% und 30%, bevorzugt zwischen 1 und 25% und besonders bevorzugt zwischen 1 und 20%, wobei das Wasser adsorbiert und/oder gebunden sein kann, und sich dessen Anteil durch Temperatureinwirkung bis 200°C und Vakuum bis 10^{-8} Torr oder durch Wasserzugabe einstellen läßt.

DE 197 32 995 A 1

Die Teilchengröße, mittels lichtmikroskopischer Auswertung oder Laserlichtbeugung bestimmt und definiert durch den d_{50} -Wert, liegt zwischen 0,01 μm und 1000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 500 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 400 μm .

Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch die Mahlung eine enge Teilchengröße resultiert. Bevorzugt ist ein Bereich $\Delta(d_{95}-d_{50})$ von kleiner als 500 μm , insbesondere kleiner als 200 μm .

Die erfindungsgemäß verwendeten IPEC sind als farblose, gut dispergierbare Ladungssteuermittel besonders für Bunttoner in Kombination mit Farbmitteln geeignet. Als Farbmittel kommen in diesem Zusammenhang anorganische Pigmente, organische Farbstoffe, organische Buntpigmente, aber auch weiße Farbmittel, wie TiO_2 oder BaSO_4 , Perlglanzpigmente sowie Schwarzpigmente, basierend auf Ruß oder Eisenoxiden, in Betracht.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden einzeln oder in Kombination miteinander in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Mischung, in das Bindemittel des jeweiligen Toners Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, eingearbeitet. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatches, Präparationen, angeteigte Pasten, als auf geeignete Träger, wie z. B. Kieselgel, TiO_2 , Al_2O_3 , aus wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung aufgezugene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d. h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein übliches Bindemittel, beispielsweise ein Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Urethan-, Acryl-, Polyester- oder Epoxidharz oder eine Kombination der letzten beiden, und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks, mindestens eines Inter-Polyelektrolyt-Komplexes.

Bei elektrostatischen Trennvorgängen von Polymeren und insbesondere von (Salz-)Mineralien können die IPEC auch in den oben angegebenen Mengen extern, d. h. auf die Oberfläche des zu trennenden Gutes, aufgegeben werden.

Herstellungsbeispiele

Die *Mol-Angaben beziehen sich auf mittlere Ladungseinheiten, d. h. als "Monomereinheit" werden solche Abschnitte betrachtet, die gerade eine Ladung tragen. Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Herstellungsbeispiel 1

20 g einer 25%igen wäßrigen Lösung von Poly(vinylsulfonsäure)Na-Salz (0.038 mol*, mittlere Molmasse ca. 100 000 g/mol) wurden mit 250 ml deionisiertem Wasser unter Rühren verdünnt. Dann wurden bei Raumtemperatur ebenfalls unter Rühren 15.5 g einer 40%igen wäßrigen Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung (0.038 mol*, mittlere Molmasse ca. 70 000 g/mol) in 100 ml deionisiertem Wasser innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Es entstand ein leicht bräunlicher Niederschlag. Dieser wurde 1 Stunde nachgerührt, abfiltriert, mehrmals mit deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend 24 Stunden bei 60°C und 100 mbar getrocknet.

Ausbeute: 8.9 g (79% der Theorie).

Herstellungsbeispiel 2

5 g (0.012 mol*) Diethylaminoethyl-Dextran (DEAE-Dextran) (DS = 0.63, mittlere Molmasse ca. 500 000 g/mol) wurden bei Raumtemperatur in 250 ml deionisiertem Wasser gelöst. Dann wurden unter Rühren 3.8 g (0.012 mol*) Carboxymethylcellulose (DS = 0.78, mittlere Molmasse ca. 400 000 g/mol) innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Der entstandene weiße Niederschlag wurde 1 Stunde nachgerührt, dann abfiltriert, mit 500 ml deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend 24 Stunden bei 60°C und 100 mbar getrocknet.

DTA: 204°C (Zersetzungspunkt).

Elementaranalyse:

Berechnet: 8,0% C; 7,0% H; 1,9% N; 43,1% O; 0% Na;
gefunden: 43,9% C; 7,1% H; 1,9% N; 46,4% O, 0,23% Na.

Herstellungsbeispiel 3

(Beispiel eines nichtstöchiometrischen IPECs)

7,5 g (0.047 mol*) Chitosan (mittlere Molmasse ca. 400 000 g/mol) wurden in 500 ml 1%iger Essigsäure gelöst und anschließend mit 1000 ml deionisiertem Wasser versetzt. Danach wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 4,4 g (0.047 mol*) Poly(acrylsäure), Na-Salz (mittlere Molmasse ca. 30 000 g/mol) gelöst in 100 ml deionisiertem Wasser, innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Der entstandene weiße Niederschlag wurde eine Stunde nachgerührt und anschließend über ein 250- μm -Sieb abfiltriert, nachgewaschen und danach 24 Stunden bei 60°C und 100 mbar getrocknet. Das Verhältnis von Chitosan zu Poly(acrylsäure) wurde auf etwa 1 : 4 bestimmt.

DE 197 32 995 A 1

Herstellungsbeispiel 4

- 5.0 g (0.116 mol*) Poly(ethylenimin), mittlere Molmasse ca. 750 000 g/mol, wurden in 300 ml deionisiertem Wasser unter Zugabe von 20 ml 90%iger Essigsäure unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Dann wurde ebenfalls unter Rühren eine Lösung von 21.1 g (0.116 mol*) Poly(styrolsulfonsäure)-Na-Salz, mittlere Molmasse ca. 70 000 g/mol, in 250 ml deionisiertem Wasser innerhalb von 10 Minuten zutropft. Gegen Ende des Zutropfens wurden zur entstandenen weißen Suspension 200 ml deionisiertes Wasser zugegeben, um diese zu verdünnen. Die Suspension wurde anschließend 1 Stunde nachgerührt, abfiltriert, der weiße Niederschlag mit 500 ml deionisiertem Wasser nachgewaschen und danach 24 Stunden bei 60°C und 100 mbar getrocknet.
- 10 Ausbeute: 21.9 g (76% der Theorie).

Herstellungsbeispiele 5-18

- Die folgenden Herstellungsbeispiele wurden analog zu einem der oben beschriebenen Herstellungsbeispiele, allerdings in anderen Mengenverhältnissen, hergestellt. Die Mengen der zugegebenen Komponenten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 197 32 995 A 1

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Polyanion-Komponente und Menge *)	Polykation-Komponente und Menge *)	Analog zu Bsp.
5	Poly(styrolsulfonsäure), Na-Salz 4.5 g (0.041 mol) DTA: 313 °C (Zersetzungspunkt)	Poly(DADMAC) 6.7 g (0.041 mol)	1
6	Poly(acrylsäure), Na-Salz 5.0 g (0.053 mol)	Poly(DADMAC) 8.6 g (0.053 mol)	1
7	Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure 1 : 1), Na-Salz 10.0 g (0.088 mol)	Poly(DADMAC) 4.4 g (0.088 mol)	2
8	Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure 3 : 1), Na-Salz 5.0 g (0.035 mol)	Poly(DADMAC) 5.7 g (0.035 mol)	1
9	Gummi arabicum 10.0 g (0.015 mol)	Poly(DADMAC) 2.4 g (0.015 mol)	2
10	Carboxymethylcellulose, Na-Salz (DS = 0.78) 10 g (0.032 mol)	Poly(DADMAC) 5.2 g (0.032 mol)	1
11	Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure 3 : 1), Na-Salz 4.4 g (0.031 mol)	Chitosan 5.0 g (0.031 mol)	3
12	Gummi arabicum 8.5 g (0.012 mol)	DEAE-Dextran (DS = 0.63) 5.0 g (0.012 mol)	1
13	Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure 1 : 1) Na-Salz 3.6 g (0.031 mol)	Chitosan 5 g (0.031 mol)	3
14	Xanthan 10.9 g (0.016 mol)	Chitosan 2.5 g (0.016 mol)	3
15	Carboxymethylcellulose, Na-Salz (DS = 0.78) 9.7 g (0.031 mol)	Chitosan 5.0 g (0.031 mol)	3

DE 197 32 995 A 1

Beispiel Nr.	Polyanion-Komponente und Menge *)	Polykation-Komponente und Menge *)	Analog zu Bsp.
16	Carrageenan 8.2 g (0.031 mol)	Chitosan 5.0 g (0.031 mol)	3
17	Dextransulfat, Na-Salz 11.6 g (0.031 mol)	Chitosan 5.0 g (0.031 mol)	3
18	Poly(acrylsäure), Na-Salz 10.9 g (0.116 mol)	Poly(ethylenimin) 5.0 g (0.116 mol)	4

*) Mol-Angaben beziehen sich auf die mittlere Ladungseinheit

DADMAC = Diallyldimethylammoniumchlorid

DS = Substitutionsgrad

DEAE = Diethylaminoethyl

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind exemplarisch für die erfindungsgemäß eingesetzten IPBC verschiedene analytische Daten anhand von vier dieser Verbindungen wiedergegeben.

Tabelle 2

Nr.	Inter-Polyelektrolyt- Komplex	LF [mS]	pH	H ₂ O Gehalt [%]	DTA T _{zers} [°C]	C _o [pF]	R [Ω]	Teilchen- größen- Vert. d ₅₀ -Wert
1	Poly(DADMAC) + Poly(styrolsulfonsäure)	10.39	4.25	10.7	313	4.4	<10 ⁵	223 μm
2	Chitosan + Xanthan	1.60	4.63	10.5	218	3.86	4·10 ⁶	372 μm
3	DEAE-Dextran + Carboxymethylcellulose	0.31	5.92	2.5	204	-	-	-
4	Chitosan + Poly(acrylsäure)	1.97	5.0	4.2	278	-	-	-

LF = Leitfähigkeit

C_o = Kapazität

Anwendungsbeispiele

In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen kommen folgende Tonerbindemittel und Carrier zum Einsatz:

Tonerbindemittel

Harz 1: Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40

Harz 2: Polyester auf Bisphenol-Basis (®Almacryl-Harz).

DE 197 32 995 A 1

Carrier

Carrier 1: Mit Styrol-Methacrylat-Copolymer beschichtete Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μm (Schüttdichte 2,62 g/cm³)

(FBM 100A; Fa. PowderTechn.).

Carrier 2: Mit Silikon beschichtete Ferrit-Teilchen der Größe 50 bis 100 μm (Schüttdichte 2,75 g/cm³) (FBM 96-110; Fa. PowderTechn.)

Anwendungsbeispiel 1-3 und 5-17

1 Teil des jeweiligen IPEC wird mittels eines Kneters innerhalb von 45 Minuten in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40, Harz 1, [®]Dialec S 309) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit einem Carrier (Carrier 1) aktiviert.

Anwendungsbeispiele 4 und 18

1 Teil des jeweiligen IPEC wird mittels eines Kneters innerhalb von 45 Minuten in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Polyester auf Biphenyl-Basis, Harz 2, [®]Almacryl-Harz) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit Carrier 2 aktiviert.

Elektrostatische Prüfung

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 50 μm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei 50% relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden die q/m-Werte ($\mu\text{C/g}$) gemessen. Die q/m-Werte sind in Tabelle 3 angegeben. Die Mengen an IPEC betragen jeweils 1 Gew.-%.

DE 197 32 995 A 1

Tabelle 3

IPEC aus Herstellungs- beispiel Nr.	Harz	Carrier	q/m [μ C/g] nach Aktivierungszeit			
			10 min	30 min	2 h	24 h
1	1	1	- 9,8	- 21,5	- 36,3	- 35,3
2	1	1	- 10,8	- 17,7	- 30,4	- 32,9
3	1	1	- 16,7	- 22,0	- 28,7	- 30,0
4	2	2	- 10,2	- 7,4	- 6,9	- 6,4
5	1	1	- 10,0	- 20,0	- 33,4	- 38,8
6	1	1	- 13,2	- 24,5	- 36,3	- 41,2
7	1	1	- 9,9	- 16,1	- 32,2	- 37,9
8	1	1	- 8,4	- 15,1	- 31,1	- 38,3
9	1	1	- 8,8	- 16,5	- 28,6	- 32,0
10	1	1	- 8,1	- 13,3	- 24,1	- 32,6
11	1	1	- 5,6	- 11,7	- 22,9	- 32,0
12	1	1	- 12,6	- 20,2	- 28,7	- 27,1
13	1	1	- 15,5	- 19,6	- 26,5	- 31,3
14	1	1	- 6,5	- 11,2	- 18,0	- 24,8
15	1	1	- 7,2	- 12,8	- 22,4	- 29,5
16	1	1	- 5,2	- 8,0	- 12,1	- 13,4
17	1	1	- 8,9	- 14,0	- 21,1	- 22,1
18	2	2	- 15,0	- 13,1	- 12,8	- 12,6

Anwendungsbeispiele für triboelektrische Pulverlackversprühung

Anwendungsbeispiel 19

1 Teil der Verbindung aus dem Herstellungsbeispiel 6 wurde in 99 Teile eines Pulverlackbindemittels (Harz 1) homogen eingearbeitet, wie für die Anwendungsbeispiele 1 bis 3 beschrieben. Die Triboversprühung der Pulver(lacke) wurde mit einem Sprühgerät, beispielsweise $\text{\textcircled{R}}$ Tribo Star der Firma Intec (Dortmund), mit einem Normsprührohr und einer Sternninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruk von 3 und 5 bar durchgeführt. Der zu besprühende Gegenstand wurde hierzu in einer Spritzkabine aufgehängt und aus ca. 20 cm Abstand direkt von vorne ohne weitere Bewegung des Sprühgerätes besprüht. Die jeweilige Aufladung des versprühten Pulvers wurde anschließend mit einem "Meßgerät zur Messung von triboelektrischer Ladung von Pulvern" der Firma Intec (Dortmund) gemessen. Zur Messung wurde die Meßantenne des Meßgerätes direkt in die aus dem Sprühgerät austretende Pulverwolke gehalten. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wurde in μ A angezeigt. Die Abscheidequote wurde anschließend in % durch eine Differenzwiegung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.

DE 197 32 995 A 1

Druck [bar]	Strom [μ A]	Abscheidequote [%]
3	2,2 - 2,6	45,6
5	4,2 - 4,6	43,6

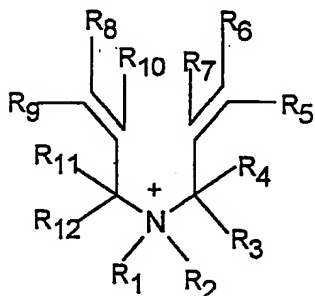
Anwendungsbeispiel 20

Es wurde analog zum Anwendungsbeispiel 19 verfahren, wobei jedoch der IPBC aus dem Herstellungsbeispiel 4 und Harz 2 verwendet wurden.

Druck [bar]	Strom [μ A]	Abscheidequote [%]
3	0,4 - 0,7	17,2
5	0,4 - 0,7	30,7

Patentansprüche

1. Verwendung von Inter-Polyelektrolyt-Komplexen als Ladungssteuermittel und Aufladungsverbesserer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulvern und Pulverlacken und in Elektretmaterialien.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Inter-Polyelektrolyt-Komplex im wesentlichen aus einer oder mehreren Polyanionen-bildenden Verbindung(en) und aus einer oder mehreren Polykationen-bildenden Verbindung(en) besteht.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von polymeren kationischen zu polymeren anionischen Gruppen im Inter-Polyelektrolyt-Komplex 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9 ist.
4. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyanionen-bildende(n) Verbindung(en) aus der Gruppe Poly(styrolsulfonsäure), Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(maleinsäure), Poly(itaconsäure), sulfatierter Poly(vinylalkohol), Poly(vinylsulfonsäure), Poly-(acrylsäure-co-maleinsäure), Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure), Poly(ethylen-co-acrylsäure), Poly(phosphorsäure), Poly(kieselsäure), Hectorit, Bentonit, Alginsäure, Pektinsäure, Carrageenan, Xanthan, Gummi arabicum, Dextransulfat, Carboxymethyl-dextran, Carboxymethyl-cellulose, Cellulosesulfat, Cellulosexanthogenat, Stärkesulfat, Stärkephosphat, Lignosulfonat, Gummi Karaya, Polygalakturonsäure, Polyglucuronsäure, Polyguluronsäure, Polymannuronsäure, Chondroitin-Sulfat, Heparin, Heparansulfat, Hyaluronsäure, Dermatan-sulfat, Keratansulfat, Poly-(L)-Glutaminsäure, Poly-(L)-Asparaginsäure, saure Gelatine (A-Gelatine), Stärke-, Amylose-, Amylopektin-, Cellulose-, Guar-, Gummi arabicum-, Gummi Karaya-, Gummi Guar, Pullulan-, Xanthan-, Dextran-, Curdlan-, Gellan-, Carubin-, Agarose-, Chitin-, Chitosan-Derivate mit folgenden funktionellen Gruppen:
Carboxymethyl-, Carboxyethyl-, Carboxypropyl-, 2-Carboxyvinyl-, 2-Hydroxy-3-carboxypropyl-, 1,3-Dicarboxy-isopropyl-, Sulfomethyl-, 2-Sulfoethyl-, 3-Sulfopropyl-, 4-Sulfobutyl-, 5-Sulfopentyl-, 2-Hydroxy-3-sulfopropyl-, 2,2-Disulfoethyl-, 2-Carboxy-2-sulfo-ethyl-, Maleat-, Succinat-, Phthalat-, Glutarat-, aromatische und aliphatische Dicarboxylate, Xanthogenat-, Sulfat-, Phosphat-, 2,3-Dicarboxy-, N,N-Di-(phosphatomethyl)-aminoethyl- und N-Alkyl-N-phosphatomethyl-aminoethyl-.
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykationen-bildende(n) Verbindung(en) aus der Gruppe der Poly(alkylenimine); Poly-(4-vinyl-pyridin); Poly(vinylamin); Poly(2-vinyl-pyridin), Poly(2-methyl-5-vinyl-pyridin), Poly(4-vinyl-N-C₁-C₁₈-alkyl-pyridiniumsalz), Poly(2-vinyl-N-C₁-C₁₈-alkyl-pyridiniumsalz), Polyallylamin, aminoacetylierter Polyvinylalkohol; der polymeren Ammoniumsalze, erhältlich durch Homopolymerisation von Monomeren der Formel (I)

A⁺

DE 197 32 995 A 1

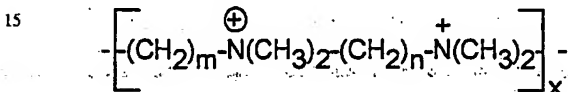
worin die Reste R_1 bis R_{12} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, Hydroxyl, einen primären, sekundären oder tertiären Aminorest, einen Cyano- oder Nitrorest oder einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{18} -Alkyl- oder C_1 - C_{18} -Alkoxy-Rest bedeuten, und A ein Anion bedeutet; der Polysulfondialkyl-

5 Lysin, Poly-(L)-Arginin, Poly(ornithin), basische Gelatine (B-Gelatine); Chitosan; Chitosan mit verschiedenen Acetylierungsgraden; Stärke-, Amylose-, Amylopektin-, Cellulose-, Guaran-, Gummi arabicum-, Gummi Karaya-, Gummi Guar-, Dextran-, Pullulan-, Xanthan-, Curdlan-, Gellan-, Carubin-, Agarose-, Chitin-, Chitosan-Derivate mit folgenden funktionellen Gruppen:

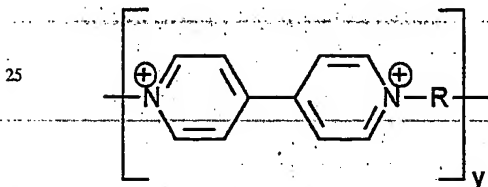
2-Aminoethyl-, 3-Aminopropyl-, 2-Dimethylaminoethyl-, 2-Diethylaminoethyl-, 2-Diisopropylaminoethyl-, 2-Di-

10 butylaminoethyl-, 3-Diethylamino-2-hydroxypropyl-, N-Ethyl-N-methylaminoethyl-, 2-Di-ethylhexyl-aminoethyl-, 2-Hydroxy-2-Diethylaminoethyl-, 2-Hydroxy-3-trimethylammonio-propyl-, 2-Hydroxy-3-trimethylammo-

nio-propyl-, 3-Trimethylammonio-propyl-, 2-Hydroxy-3-pyridinium-propyl-, S,S-Dialkyl-thionium-alkyl; n,m-Ionene der Formel



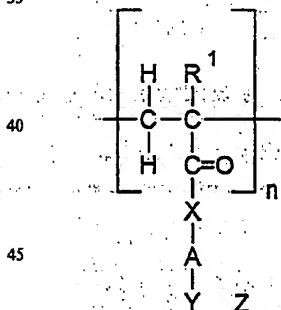
20 mit $n, m = 1$ bis 20, $x = 3$ bis 1000;
Poly(anilin); Poly(pyrrol); Poly(viologene) der Formel



30 mit $R = \text{Alkyl, Aryl}$ und $y = 3$ bis 1000;
Poly(amidoamine) auf Basis von Piperazin ausgewählt sind.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Inter-Polyelektro-

lyt-Komplex eine anionische und/oder kationische polymere Verbindung der Formel



mit $n = 5$ bis 5×10^5 ;

$R^1 = \text{H}$ oder CH_3 ;

$X = \text{O}$ oder NH ;

A = verzweigte oder lineare Alkylene (C_1 bis C_{18}) oder Arylene, z. B. Phenylen oder Naphthylen;

Y = NR^2 , $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3$ mit $R^2 = C_1$ - C_8 -Alkyl; SO_3^{\ominus} , COO^{\ominus} , Phosphat; $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3$ -A-COOO, $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3$ -A- SO_3^{\ominus} , $\text{N}^{\oplus}\text{R}^3$ -A-

PO(OH)OG mit $R^3 = C_1$ - C_8 -Alkyl;

55 Z = Anion, z. B. Halogenid, Methylsulfat, Sulfat, Phosphat; oder Kation, z. B. Metall-Kation wie Na^+ oder K^+ , oder quartäre Ammoniumverbindung; enthält.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Interpolyelektro-

lyt-Komplex im wesentlichen aus einer Polyanionen-bildenden Verbindung aus der Gruppe Poly(styrolsulfon-

säure), Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(vinylsulfonsäure), Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Poly-

phosphorsäure Hecorit, Poly(styrolsulfonsäure-co-maleinsäure), Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose,

Xanthan, Carrageenan und Dextransulfat, und aus einer Polykationen-bildenden Verbindung aus der Gruppe

Poly(diallyldimethylammonium), Chitosan, Diethylaminoethyl-dextran und Poly(ethylenimin) zusammengesetzt

ist.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Inter-Polyelektro-

lyt-Komplex in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die

Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks oder Elektretmaterials

homogen eingearbeitet wird.

DE 197 32 995 A 1

9. Elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Urethan-, Acryl-, Polyester- oder Epoxid-Harz oder eine Kombination der beiden letztgenannten, und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks, mindestens eines Inter-Polyelektrolyt-Komplexes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.